

DERWENT- 1984-013578

ACC-NO:

DERWENT- 198403

WEEK:

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Fibre mfr. from cellulose deriv. soln. in liq. crystal state - by extruding in air, wet spinning to form a filament, drawing and heating

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI CHEM IND CO LTD[ASAHI]

PRIORITY-DATA: 1981JP-0109966 (July 16, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 58013713 A	January 26, 1983	N/A	004	N/A
JP 85028926 B	July 8, 1985	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 58013713A	N/A	1981JP-0109966	July 16, 1981

INT-CL (IPC): D01D010/02, D01F002/28

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 58013713A

BASIC-ABSTRACT:

Cellulose deriv. soln. in the LC state is (i) extruded in air; (ii) subjected to wet spinning to form a filament; (iii) drawing; and (iv) heated from a temp. higher than the temp. giving a mechanical loss tangent (tan delta) of 0.06 to less than 250 deg., with the drawing ratio less than 1.05. Cellulose acetate having a deg. of substitution of at least 0.2 is pref. used for mfg. cellulose deriv. fibre. Dry heating of the fibre is pref. carried out from above the temp. to give a mechanical loss tangent of 0.10 to less than 230 deg.C. The cellulose deriv. soln. pref. contains cellulose acetate or carboxyethyl cellulose of substitution deg. at

least 0.5 and at least one inorg. acid selected from nitric, hydrochloric, sulphuric, phosphoric, metaphosphoric, pyrophosphoric, hypophosphoric, sulphurous, fluorosulphuric, chlorosulphuric, chloric, hypochlorous, chlorous, perchloric, boric, perbromic, hypobromous, hydrofluoric, thiocyanic and thiosulphuric acids as solvents.

The cellulose deriv. used includes (m)ethyl cellulose, cyanoethyl cellulose, carbamoylethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, ethyl hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, hydroxypropylmethyl cellulose and their Na salts and cellulose acetate.

Cellulose deriv. fibre with high elasticity and heat resistance is prep'd.

CHOSEN- Dwg.0/0

DRAWING:

TITLE-TERMS: FIBRE MANUFACTURE CELLULOSE DERIVATIVE SOLUTION LIQUID CRYSTAL STATE EXTRUDE AIR WET SPIN FORM FILAMENT DRAW HEAT

DERWENT-CLASS: A11 F01 L01

**CPI- A03-A05A; A11-B02B; A11-B15C; A12-S05L; F01-C04; F01-C06; F01-D06; L03-
CODES: D01D;**

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: ; 1711U ; 1894U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

**Key Serials: 0037 0204 0206 0211 0044 0171 0229 1974 1977 3198 3199 3200 3201 3202
2001 2318 2473 2486 3226 2506 2524 2600 2623 2628 2640**

**Multipunch Codes: 014 03- 06- 067 075 08& 09- 15- 20- 228 230 231 239 24- 240 252 30& 316
32& 331 398 403 42- 447 481 50& 52& 53& 54& 541 546 55& 551 56& 560
562 566 575 577**

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1984-005672

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58—13713

⑫ Int. Cl.³
D 01 F 2/28

識別記号

府内整理番号
6768—4 L

⑬ 公開 昭和58年(1983)1月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ セルロース誘導体液晶からの繊維の製造方法

⑮ 発明者 真鍋征一

高槻市八丁畷町11番7号旭化成
工業株式会社内

⑯ 特願 昭56—109966

⑰ 出願 昭56(1981)7月16日

⑱ 発明者 梶田修司
高槻市八丁畷町11番7号旭化成
工業株式会社内

⑲ 発明者 真鍋征一
高槻市八丁畷町11番7号旭化成
工業株式会社内

⑳ 出願人 旭化成工業株式会社
大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代理人 弁理士 青木朗 外3名

明細書

1. 発明の名称

セルロース誘導体液晶からの繊維の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. セルロース誘導体液晶から繊維を製造するに際し、液晶状態にあるセルロース誘導体溶液を空中吐出-湿式紡糸後、または該紡糸にひきつづく延伸後、得られた繊維の力学的損失正接(η_1^2)が0.06となる温度以上でかつ250℃以下の温度で伸長比1.05以下の伸長条件下に熱処理することを特徴とする高弾性でかつ耐熱性の優れたセルロース誘導体繊維の製造方法。

2. セルロース誘導体が置換度0.2以上のセルロースアセテートである特許請求の範囲第1項記載のセルロース誘導体繊維の製造方法。

3. η_1^2 が0.10となる温度以上でかつ230℃以下で乾熱処理する特許請求の範囲第2項記載のセルロース誘導体繊維の製造方法。

4. セルロース誘導体溶液が、置換度0.5以上

のセルロースアセテートあるいはカルボキシエチルセルロースとその混雑として、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、次リン酸、亜硫酸、フルオロ硫酸、クロロ硫酸、塩素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、過塩素酸、臭素酸、過臭素酸、次亜臭素酸、フッ化水素酸、テオシアン酸およびテオ硫酸からなる群から選ばれた少くとも一種の無機酸を含む特許請求の範囲第1項または第3項記載のセルロース誘導体繊維の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はセルロース誘導体液晶から高弾性でかつ耐熱性良好なセルロース誘導体繊維を製造する方法に関する。さらに詳しくは、セルロース誘導体液晶から繊維を製造するに際し空中吐出-湿式紡糸後、あるいは該紡糸にひきつづく延伸後、得られた繊維の力学的損失正接(η_1^2)が0.06となる温度以上でかつ250℃以下の温度で、伸長比1.05以下の伸長条件下に熱処理することを特徴とする高弾性でかつ耐熱性良好なセルロース誘導体繊維の製造方法に関する。

従来、液晶状態にあるセルロース誘導体を空中吐出・湿式紡糸することにより高弾性率を持つセルロース誘導体繊維を製造する方法は、特開昭52-96230に記載されるように公知である。かかる液晶紡糸方法で得られたセルロース誘導体繊維の室温におけるヤング率（または動的弾性率E'）は、従来の湿式または乾式紡糸で得られた繊維（以下、「通常紡糸繊維」と略称する。）の3倍以上である。しかし150℃以上になると液晶紡糸繊維のヤング率は急激に低下し、200℃以上では逆に通常紡糸繊維と同等またはそれ以下になるのが一般的である。

本発明者らは、200℃における動的弾性率E'（以下、「E'200」と略称する）が20℃における動的弾性率E'（以下、「E'20」と略称する）の60%以上である耐熱性の良い高弾性のセルロース誘導体繊維を製造するための紡糸条件を検討した結果、セルロース誘導体のドープ中濃度、紡速および凝固浴組成の大変な変動にもかかわらずE'200/E'20の比は0.5以下であった。この

比が小さい原因を解明するため、セルロース誘導体繊維の分子運動性と紡糸条件の関連性を研究し、本発明を完成するにいたった。

本発明に係るセルロース誘導体液晶から繊維を製造する方法は、液晶状態にあるセルロース誘導体溶液を紡糸より空中吐出し、凝固液中で巻取るか、または凝固液中で1.0～2.0倍延伸後凝固浴中または空気中で巻取った後、ひきつづいて繊維の力学的損失正接（以下、「η_d」と略称する）が0.06を示す温度以上でかつ250℃以下の温度で伸長比1.05以下の伸長条件下に熱処理することを特徴とする。

ここでη_dは、上記巻取り後の繊維を乾燥し、110Hzの周波数において、乾熱処理の場合は乾燥空気中で、また湿熱処理の場合は湿熱下にそれぞれ1°C/分の昇温下で測定された値を意味する。また、「空中吐出・湿式紡糸」とは、紡口は湿式紡糸用凝固浴内に浸漬されずに、従って、紡出直後の糸状物は必ず不活性の液体（たとえば、不活性ガス、空気、流動パラフィンなど）に接触し、

通常1～50mmのエア・ギャップ長を経た後、湿式凝固浴内で凝固する紡糸方法を意味する。

従来、通常紡糸繊維を180～200℃以上で乾熱処理すると物性低下や着色を招くために、そのような高温乾熱処理はなされていない。また一方、液晶紡糸で得られる繊維は巻取り直後ににおいて分子鎖の配向は十分達成されており、当然無定形領域内部の分子鎖も伸び切った形態をとっていると信じられていた。そのため液晶紡糸で得られたセルロース誘導体繊維の無定形領域内部の分子鎖の熱運動は束縛され、通常紡糸繊維よりも熱処理温度を高くしなければ熱処理による物性向上効果は期待できないと予測されていた。

しかるに、本発明者らは液晶紡糸で得られた繊維の熱運動性と熱処理による物性向上（主としてE'）との相関性を検討した際、液晶紡糸で得られたセルロース誘導体繊維ではある温度を境にして急激に分子運動性が増大するという異常現象を見出した。この温度は、液晶紡糸繊維では一般に200℃以下であるのに対し、該繊維に対応する

セルロース誘導体の通常紡糸繊維では上記温度より約50℃高溫から分子運動が活発化する。このように液晶紡糸繊維では比較的低温（200℃以下）でη_dが急増する原因是現在まで明らかでないが、液晶紡糸で得られた繊維では他の紡糸法で得られる繊維にくらべ結晶化度が低く無定形領域内の分子鎖の配向が高いことに原因するのかもしれない。分子の熱運動性の激しさを示す指標としてη_dを採用する。ある所定のη_d値を示す温度で熱処理して得られた液晶紡糸繊維のE'-温度曲線を測定すると、η_d値が0.06以上となる温度で1.0秒～3.0分間熱処理すれば、200℃におけるE'が大幅に増大することが判明した（本発明はかかる知見に基づいて完成された）。該熱処理効果が顕著に出現する熱処理温度は同一の化学構造を持つセルロース誘導体を採用しても、液晶紡糸条件によって変動する。当然化学構造が異なるセルロース誘導体を用いれば変動する。しかし、η_d値が0.06以上の値を示す温度域では、紡糸条件、化学構造に関係なく共通して熱処理効果が

顯著である。 η_{sp} が分子鎖の熱運動性を表わす指標であることを考慮すれば、逆にこの現象から、熱処理効果の出現には無定形領域内の分子鎖の熱運動性の活発化が必要条件であると考えられる。熱処理温度が高くなればなるほど上記熱処理効果は増大するが、 η_{sp} 値が 0.1 以上である温度になるとほとんど熱処理温度に関係なく熱処理時間は 3.0 秒以内で十分である。しかし、熱処理温度が 250°C 以上になると纖維が着色し、引張り強度および伸度いずれもが減少する。したがって熱処理温度は 260°C 以下、望ましくは 230°C 以下である。

なお、置換度 0.2 以上のセルロースアセテートを乾熱処理する場合、熱処理温度は η_{sp} が 0.10 となる温度以上でかつ 230°C 以下であることが望ましい。

熱処理に伴なう E' の低下を防ぐには、纖維を 0.1 g/cm² 以上の荷重下あるいは伸長比 1.05 倍以下の伸長条件下に熱処理せねばならない。液晶筋糸纖維はその高い分子鎖の配向性のために伸度が

低いと考えられている。しかし、分子量を高くすることにより伸度も増大し、熱処理時の伸長度を 1.05 倍にすることも可能である。

本処理法の対象となるセルロース誘導体としては、液晶を形成し、空中吐出-湿式筋糸法によつて纖維化できるものならば特に限定されるものではないが、一般には、メチルセルロース、エチルセルロース、シアノエチルセルロース、カルバモイルエチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、シアノエチル・カルバモイルエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、およびそれらの可能なナトリウム塩、ならびにセルロースアセテートなどである。特に化学的・熱的安定性および筋糸の容易さから置換度 0.2 以上のセルロースアセテートが望ましい。置換基の化学構造としては、該置換基の分子鎖長が短かい方が耐熱性の観点から望ましい。なお、液晶筋糸の凝固浴組成として

水を含む混合溶媒系が利用できる意味でセルロース誘導体の置換度は 0.5 以上のものが特に好ましい。

セルロース誘導体を溶解させ液晶を形成する溶媒としてジメチルアセトアミドなどの有機性溶媒が知られているが、筋糸用原液の粘度制御、溶媒の回収性、熱処理による物性向上の効果が顯著である点で無機性溶媒が望ましい。無機性溶媒としては、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、次リン酸、亜硫酸、フルオロ硫酸、クロロ硫酸、塩素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、過塩素酸、臭素酸、過臭素酸、次亜臭素酸、フッ化水素酸、チオシアン酸、チオ硫酸等が挙げられる。特に硝酸、塩酸、リン酸および過塩素酸の 5 重量 % 以上の水溶液が望ましい。特に、置換度 0.5 以上のセルロースアセテートまたはカルボキシエチルセルロースとこれら無機性溶媒との組合せは好ましい。

セルロース誘導体の好ましい濃度は、セルロース誘導体と溶媒との組合せで異なるが、液晶が発現する濃度内であれば格別限定されない。

纖維の熱処理方式としては、例えば、ロール加熱、あるいはチャーピ状加熱筒内で走行中の纖維を加熱する方式、あるいは、例えば赤外線などによる加熱方式であつて、加熱領域の纖維走行方向に沿う長さを 5 cm 以下にした加熱領域局所化方式のいずれでも良い。纖維の E' の値を高く、強度を大きくするには加熱部分を局所化する方式が最も望ましい。

なお、以上、主として乾熱処理について説明したが、加熱媒体として蒸気（過熱水蒸気または飽和水蒸気）を採用する場合には乾熱処理にくらべて 30 ~ 50°C 低温で熱処理するととも可能である。

以下、実施例について説明する。なお、実施例で示される η_{sp} -温度特性曲線は、東洋ガーランド・ウイン社製 Bioe-Vibron DDV-II 型を使用し、測定周波数 110 Hz、乾燥空気中あるいは恒温空気中で昇温速度 5°C / 分、試料量約 1 g にて測定した。

[実施例 1]

セルロースアセテート(置換度2.51)200gに70重量%硝酸水溶液170gを加え、10℃で保持された1対のローラで溶解した。ローラの間隔は0.2mm、ローラの表面速度比は1/2であった。約1時間ローラで溶解した。得られた溶解物は偏光顯微鏡のクロスニコル下で光学異方性を示し、20℃での粘度は8.100ボイズであった。次いで、このようにして得られたドープを3℃に保持したL/Dが2.0のスクリュー式エキストラーダに投入した。直徑0.08mm、50孔の筋口からドープを押し出した。次いで筋口下0.5mmに位置する5℃に保持された水の凝固浴に通した。さらに凝固浴中に設置された1対のローラによって1.5倍延伸し巻取速度4.0m/分(ドラフト6.5)で巻き上げ、水洗後風乾した。得られた繊維の強度は3.6g/d、伸度5.4%、初期弾性率190g/dであった。該繊維の η_{inh} -濃度曲線より η_{inh} 値が0.06になる温度を測定すると175℃、0.10になる温度は190℃であった。該繊維を伸長比1.02の条件下で種々の温度で30秒間乾熱処理

した。得られた繊維の強度、伸度、初期弾性率、200℃における動的弾性率E'200は次表のようにになった。

熱処理温度(℃)	強度g/d	伸度%	初期弾性率g/d	E'200g/d
熱処理前*	3.6	5.4	190	82
150*	3.6	5.4	195	85
170*	3.6	5.4	196	87
190	3.9	5.3	220	115
210	4.1	5.3	230	129
230	4.1	5.2	225	131
255*	2.9	4.9	175	75

*印は比較例である。

上記表から明らかのように、熱処理により強度、初期弾性率、E'200のいずれもが増大する。特にE'200の増大が顕著である。なむ伸長比1.07以上では繊維が切断し、熱処理による強度、初期弾性率の増大は認められず、また繊維を自由端熱処理した場合にもこれらの物性値は増大せず、逆に減少した。